

Molmassenbestimmung aus dem Sedimentations- Diffusions-Gleichgewicht

Bei nicht zu hohen Drehzahlen stellt sich nach genügend langer Laufzeit der Zentrifuge ein Gleichgewicht zwischen der Sedimentation der gelösten Makromoleküle und ihrer Rückdiffusion ein. Man unterscheidet zwischen dem sogenannten „high speed“ oder „meniscus depletion“ Gleichgewicht, bei dem die Konzentration am Meniskus auf Null gefahren wird, und dem „low speed“ Gleichgewicht (s. Abbildung 1), welches insbesondere für Makromoleküle mit breiter Molmassenverteilung geeigneter ist. Aus dem Verlauf der Konzentration zwischen Zellen-Meniskus und -boden im Gleichgewicht, der mittels UV-Absorptions- oder Interferenz-Optik ausgelesen werden kann, können (nach entsprechender Extrapolation auf unendliche Verdünnung – s. Abbildung 2) die mittleren Molmassen M_w (Gewichts-Mittelwert) und M_z („Zentrifugenmittel“) berechnet werden.

$$M_{w,app} = \frac{c_b - c_m}{\lambda \cdot c_0}$$

$$M_{z,app} = \frac{c_b(d \ln c / dx)_b - c_m(d \ln c / dx)_m}{\lambda \cdot (c_b - c_m)}$$

mit

$$\lambda = (1 - \bar{v}\rho_0) \cdot \omega^2 \cdot (r_b^2 - r_m^2) / 2RT$$

und Extrapolation auf $c_0 = 0$ gemäß

$$\frac{I}{M_{app}} = \frac{I}{M} + B \cdot c_0$$

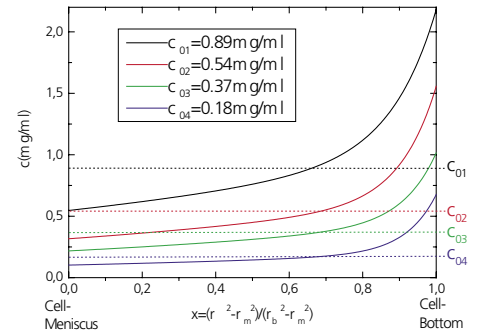


Abbildung 1
Konzentrationsverteilungen im Sedimentations-
Gleichgewicht

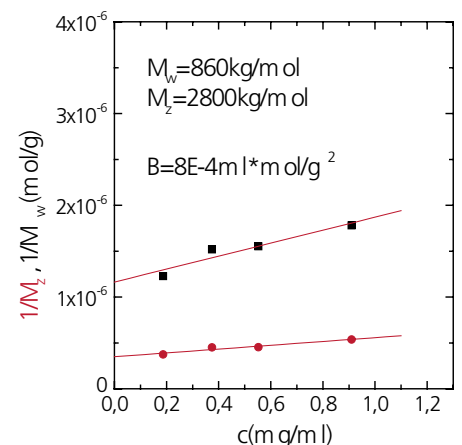


Abbildung 2
Extrapolation der scheinbaren Molmassen auf
 $c=0$